

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-164165

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl. H05B 33/04
H05B 33/10
H05B 33/14

(21)Application number : 2001-271542 (71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 07.09.2001 (72)Inventor : IKEDA TAKESHI
YOSHIDA REIKO
FUJIMORI SHIGEO

(30)Priority

Priority number : 2000276074 Priority date : 12.09.2000 Priority country : JP

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element that can sufficiently and stably suppress the expansion of a dark spot with the lapse of the time and its manufacturing method.

SOLUTION: The organic electroluminescent element comprises a first electrode that is formed on the substrate, a film layer that is formed on the first electrode and contains a light emitting layer made of at least an organic compound, a second electrode that is formed on the film layer, and a sealing plate that is pasted to the substrate by an adhesive. The above adhesive contains epoxy resin and polyaminoamide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Organic electroluminescence devices which are the organic electroluminescence devices containing a substrate and the stuck closure plate with the first electrode formed on the substrate, the thin film layer containing the luminous layer which was formed on the first electrode, and which consists of an organic compound at least, the second electrode formed on the thin film layer, and adhesives, and are characterized by said adhesives containing an epoxy resin and an aliphatic series poly amino amide.

[Claim 2] Organic electroluminescence devices according to claim 1 characterized by having a hardening accelerator further in said adhesives.

[Claim 3] Organic electroluminescence devices according to claim 1 characterized by an epoxy resin containing at least one frame of the bisphenol A mold, a bisphenol female mold, and a phenol novolak mold.

[Claim 4] Organic electroluminescence devices according to claim 1 characterized by said adhesives containing the epoxy resin with which the number of average epoxy groups in 1 molecule consists of 2 size.

[Claim 5] Organic electroluminescence devices according to claim 1 characterized by amine ** of said aliphatic series poly amino amide resin consisting of 370 size.

[Claim 6] The epoxy resin constituent according to claim 2 with which a hardening accelerator is characterized by being tertiary amine, a phenolic compound, and at least one sort of compounds with which it is chosen out of the group which it becomes from the organic-acid salt of tertiary amine.

[Claim 7] The manufacture approach of the organic electroluminescence devices which are the manufacture approaches of organic electroluminescence devices according to claim 1, and are characterized by putting the pressure of 0.01kg/cm² or more in the direction which sticks a substrate and a closure plate in case adhesives are stiffened.

[Claim 8] The manufacture approach of the organic electroluminescence devices characterized by being the manufacture approach of organic electroluminescence devices according to claim 1, applying adhesives after carrying out priming of the front face where a substrate or a closure plate touches adhesives, and sticking a substrate and a closure plate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to organic electroluminescence devices available in a field and its manufacture approaches, such as a display device, a flat-panel display, a back light, and an interior.

[0002]

[Description of the Prior Art] Organic electroluminescence devices emit light by recombining within the organic luminous layer by which the electron hole poured in from the anode plate and the electron poured in from cathode were inserted into two poles. The typical structure carries out the laminating of the first transparent electrode (anode plate), an electron hole transportation layer, an organic luminous layer, and the second electrode (cathode) on a glass substrate, and luminescence produced by drive is taken out outside through the first electrode and a glass substrate. High brightness luminescence under a thin shape and a low-battery drive and multicolor luminescence by choosing an organic luminescent material are possible, and such organic electroluminescence devices are prosperous in examination applied to a luminescence device, a display, etc.

[0003] It is mentioned that the area of the nonluminescent part called a dark spot becomes large with time as one of the troubles in organic electroluminescence devices. It is known that the cause which causes such property degradation is moisture. That is, moisture permeates into an organic thin film layer from the defect of the second electrode etc., and inactivates a component.

[0004] In order to prevent expansion of such a dark spot, it is required to maintain organic electroluminescence devices at the bottom of a low humidity ambient atmosphere, and the closure means has been used in order to usually protect a component from external environments, such as moisture. This means makes the start the approach (JP,1-313892,A) of sticking a component and a closure plate through adhesives, and the approach (JP,4-212284,A) of forming the protective coat which has moisture electric shielding nature, such as an oxide and a fluoride, on a thin film layer, the approach (JP,6-176867,A) of enclosing a drying agent with the interior of a closure component, etc. are various. The approach (JP,5-182759,A) using damp-proof photo-curing resin as adhesives, the approach (JP,10-74583,A) of carrying out heating melting of the low melting glass by the laser beam, and the approach (JP,10-233283,A) using a cation hardening mold ultraviolet curing epoxy resin are exhibited.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with the conventional technique, in the inorganic protective coat which has component degradation by the heat and ultraviolet rays which are added in order to mainly stiffen the moisture invasion to the interior of a component and resin by the fall of the moisture electric shielding ability of adhesives, and moisture electric shielding ability, many troubles -- it is easy to give a damage -- are in a component at the time of membrane formation, and expansion of a dark spot was not fully able to be controlled.

[0006] It is the purpose for this invention to solve this problem and to offer sufficient and organic electroluminescence devices which can be controlled to stability, and its manufacture approach for an expansion of a dark spot with time.

[0007]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is the organic electroluminescence devices

containing a substrate and the stuck closure plate with the first electrode formed on the substrate, the thin film layer containing the luminous layer which was formed on the first electrode and which consists of an organic compound at least, the second electrode formed on the thin film layer, and adhesives, and is organic electroluminescence devices characterized by said adhesives containing an epoxy resin and an aliphatic series poly amino amide.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Although this invention is explained in detail below, this invention is not necessarily limited to the manufacture approach with the illustrated format or structure of organic electroluminescence devices. Therefore, it is possible to apply to the organic electroluminescence devices of the structure of arbitration regardless of the numbers of the luminescent color, such as a format of light emitting devices, such as a single light emitting device, a segmental die, a passive-matrix mold, and a active-matrix mold, and a color, monochrome.

[0009] With the component shown in drawing 1, all the members that touch the closure building envelopes 23, such as a substrate 1, the closure plate 21, and the adhesion means 22, are contained in the configuration member of the organic electroluminescence devices in this invention. Depending on a component configuration, a wrap protection film etc. may be contained in wiring, a connector, a drawer electrode, and a component front face, and especially a configuration member is not necessarily limited.

[0010] In this invention, the resin with which adhesives hold stable bond strength beyond a room temperature is used. Although resin may be stiffened by heat-treatment, UV irradiation, etc., the epoxy resin of 2 liquid hybrid model with those unnecessary processings is mentioned as a suitable thing. The epoxy resin of 2 liquid hybrid model does not have moisture generating of hardening reaction time, and since bond strength with a metal or a glass substrate is high, it is adhesives very suitable as adhesives for the closures of organic electroluminescence devices. Although the epoxy resin of base resin has various things, such as the bisphenol A mold, a bisphenol female mold, a bisphenol smooth S form, a phenol novolak mold, a polyphenol mold, a BORIHIDOROKISHI benzene mold, a vinyl polymer mold, an aromatic-carboxylic-acid mold, and a cyclohexene mold, it is desirable to include the epoxy resin of the bisphenol A mold, a bisphenol female mold, and a phenol novolak mold especially. It is possible to combine two or more epoxy resins for the purpose which the need of not necessarily using epoxy base resin alone does not have, and adjusts physical-properties values, such as viscosity.

[0011] Moreover, it is desirable for there to be many epoxy groups contained in an epoxy resin from a viewpoint which raises the thermal resistance of the resin after hardening. It is desirable for the number of average epoxy groups contained in the epoxy resin in 1 molecule to be specifically larger than 2. For example, a phenol novolak mold epoxy resin is mentioned as a suitable example.

[0012] Although a curing agent has various things, such as acid anhydrides, such as amines, such as fatty amine, aromatic amine, the second and a tertiary amine, and a heterocycle-like diamine denaturation object, phthalic anhydride, and a maleic anhydride, and PORISURU fid resin which has a mercaptan radical, this invention is characterized by using an aliphatic series poly amino amide system curing agent especially.

[0013] The poly amino amide system curing agent in this invention points out the thing of an amide system curing agent with the molecular weight which spreads to a polymer field from polyamine and the oligomer which has an activity amino group in the intramolecular compounded from polycarboxylic acid. Moreover, with the aliphatic series in this invention, chain-like aliphatic series without ring type structures, such as a methane system, an ethylene system, acetylene series, and a hydrocarbon derivative, and the annular aliphatic series which relation and a ring with a parent compound tend to open although it has rings, such as a cyclohexane or imide, and lactone, shall also be contained.

[0014] Moreover, in order that the curing agent in this invention may improve physical properties, such as a mechanical strength of a hardened material, and thermal resistance, besides an aliphatic series poly amino amide, acid anhydrides, such as amines, such as fatty amine, aromatic amine, the second and a tertiary amine, a phenolic compound, and a heterocycle-like diamine denaturation object, phthalic anhydride, and a maleic anhydride, the PORISURU fid resin which has a mercaptan radical may be contained. Moreover, a tertiary amine, a phenolic compound, and one or more sorts

of compounds chosen from the group which consists of an organic-acid salt of a tertiary amine can be included in the adhesives for the closures of the organic electroluminescence devices in this invention as a hardening accelerator for the purpose of compaction of the setting time etc. If the thermal resistance of the resin after hardening and chemical resistance are taken into consideration, as for a hardening accelerator, it is desirable to make it a necessary minimum amount, and, specifically, it is more preferably suitable for it at the weight ratio of the resin after hardening to make it to 3% or less still more preferably 5% or less 10% or less.

[0015] since the poly amino amide system curing agent has a hydrophobic group and a hydrophilic group in coincidence -- a non-pasting up object -- it is smeared, a sex is high and adhesion is good. For this reason, when the poly amino amide system curing agent is used for the adhesives for the closures, the adhesion of a closure plate or a substrate, and adhesives becomes high, and it can control effectively that moisture infiltrates into closure space from the exterior. Moreover, from having a hydrophobic group, compared with the usual amine system hardened material etc., it excels in moisture electric shielding nature, and the moisture diffusion in resin can be controlled effectively. Furthermore, since hardening with an epoxy resin (base resin) is possible in a room temperature, there is no fear of the thermal damage to the organic thin film layer at the time of resin hardening etc. Moreover, it is desirable that it is large in order to raise the thermal resistance of the resin after hardening, and amine ** of a curing agent is JIS. It is a value in K7237 measuring method, and it is [at least 370 or more] desirable that it is 400 or more more preferably.

[0016] In order to raise resin adhesion by this invention furthermore, when resin hardens, it can be in the direction which sticks a substrate and a closure plate with the means on which a pressure is put, and is effective in the adhesion of a substrate or a closure plate, and resin. By adding a pressure, resin enters into concave heights with a very small pasted up object front face, and adhesion improves. Since there is an optimum value about the pressure to add according to various conditions, such as the quality of the material of resin viscosity, curing temperature, and a pasted up object, it cannot generally *****, but it is enough if there is magnitude of at least 0.01kg/cm² or more. Which approaches, such as the approach of adding hydrostatic pressure to media, such as an approach using existing lamination equipment, gas which fills the processing room which performs the closure, and a liquid, from the approach that a dead weight is put on a component, as an approach of adding a pressure, may be used.

[0017] Moreover, the interface condition which a substrate or a closure plate, and resin form is very important, in many cases, distortion stress occurs in an adhesion interface at the time of resin hardening, and an adhesion interface may cause exfoliation with this distortion stress. Then, the process for raising the adhesion of an adhesion interface becomes important.

[0018] As an approach for raising the resin adhesion other than the approach of putting the above-mentioned pressure, it is effective for a substrate and a closure plate to perform priming. Priming is carrying out surface treatment to the part which applies the adhesives of a substrate and the closure version front face beforehand, in order to raise the compatibility of resin, a substrate and resin, and a closure plate interface.

[0019] As a suitable example of a primer, what diluted the silane system coupling agent with the solvent is mentioned. When alcohols, toluene, a xylene, ethyl acetate, a methyl ethyl ketone, an acetone, etc. can be used and it dilutes a silane coupling agent as a solvent, what was diluted about 1 to 20% can be used as a suitable thing. the priming approach makes a substrate or a closure plate front face apply and dry a primer -- being sufficient -- although -- if a solvent etc. cleans a substrate and a closure plate before primer spreading, adhesion will improve further.

[0020] Since it has compatibility with resin and each pasted up object, as for a silane system coupling agent, it is desirable to have at least two or more kinds of functional groups. When especially resin contains an epoxy resin, it is desirable to have an epoxy group in one of the functional groups at least, and, as for the case of inorganic compounds, such as a glass metallurgy group, it is desirable that a substrate and a closure plate have alkoxy groups, such as a methoxy group and an ethoxy radical.

[0021] In order to make still smaller the coefficient of water permeability and water absorption of resin, a filler is mixable into adhesion resin. A filler is a minute particle which consists of inorganic materials, such as a silica, and the magnitude of a particle, a configuration, and especially a mixing

rate are not restricted, and are optimized if needed.

[0022] As for the hardening conditions of closure resin, it is needless to say that temperature conditions can be chosen in the range which it is not necessarily limited [range] to hardening at a room temperature, and does not degrade organic electroluminescence devices if needed. In order to raise the adhesion of resin and a closure plate furthermore, the approach of washing a closure plate using a suitable solvent, or performing UV processing, and defecating the front face of a closure plate etc. is effective.

[0023] It is not limited especially that what is necessary is just to stick a substrate and a closure plate as the closure approach in this invention. Therefore, a closure building envelope can be filled with the liquid and gas of low humidity. As a former example, inactive liquids, such as silicone system oil, and grease, carbon fluoride system oil, are mentioned. As a latter example, inert gas, such as rare gas, such as helium and an argon, nitrogen, and a carbon dioxide, is mentioned. Moreover, it is also possible to hold the interior of closure space to a vacuum.

[0024] By sticking a substrate and a closure plate under a low humidity ambient atmosphere in the above-mentioned approach of filling closure space with low humidity gas, it can attain easily. In order to acquire sufficient closure effectiveness, it is desirable that it is -30 degrees C or less, and if the dew-point of a low humidity ambient atmosphere is -100 degrees C or less further, it is more desirable -60 degrees C or less.

[0025] What formed ingredients with small moisture permeability, such as metals, such as glass, resin or aluminum, and stainless steel, tabular or in the shape of a film can be used for a closure plate. Even if these are independent systems, they may be the multicomputer systems which vapor-deposited metals, such as aluminum, for example on resin films, such as polyethylene.

[0026] By this invention, especially the configuration of the closure plate 21 cannot be limited, but can form the crevice 24 as shown in drawing 2 , or can form the leg 25 as shown in drawing 3 , and can also specify the adhesion location of a substrate and a closure plate. By doing in this way, gas and oil can be filled to the closure building envelope 23, or the volume for preparing a desiccant can also be secured. The same effectiveness can be acquired by enlarging thickness of an adhesion means etc. If the closure method of this invention is furthermore used, if needed, beforehand, the getter film which has the moisture absorption effectiveness can be formed in a closure plate front face, or the tapetum nigrum which has the acid-resisting effectiveness, or the light absorption film can also be formed in it. As said desiccant, silica gel, a zeolite, activated carbon, a calcium oxide, a germanium dioxide, the barium oxide, a magnesium oxide, a phosphorus pentaoxide, a calcium chloride, etc. can be illustrated, and metal vacuum evaporation film, such as aluminum, magnesium, barium, and titanium, can be illustrated as said getter film.

[0027] Although it may be located so that it may not be limited especially about the adhesion location of a substrate and a closure plate, either but an adhesion means may cover the whole component, it is desirable to be located so that an adhesion means may not touch a luminescence field from a viewpoint of the stability of luminescence. Furthermore, it is desirable that the closure is carried out so that a part of first electrode and each second electrode may be outside exposed from a viewpoint of an electric power supply. Moreover, it is also possible to take out an electrode through the through hole established in the substrate.

[0028] If it has the optical transparency and the mechanical strength suitable for the ingredient of a substrate functioning as a display or a light emitting device, thermal resistance, etc., especially the quality of the material will not be limited. Although plastic sheets and films, such as polymethylmethacrylate, a polycarbonate, and amorphism polyolefine, can be used, it is most desirable to use a glass plate. About the quality of the material of glass, the soda lime glass which gave barrier coating sealant, such as alkali free glass and oxidization silicon film, can be used. Since sufficient thickness to maintain a mechanical strength should be just thick, it is enough if there is 0.5mm or more. In addition, an acid-resisting function can be added to the first electrode of the above, or a substrate using a well-known technique.

[0029] as a thin film layer contained in organic electroluminescence devices, you may be 1 electron-hole transportation layer / luminous layer, 2 electron-hole transportation layer / luminous layer / electronic transportation layer, 3 luminous layers / electronic transportation layer and the luminous layer of the gestalt which boiled the combination matter more than four further, and was mixed, and

*****. That is, if the luminous layer which consists of an organic compound as a component configuration exists, it is also good to prepare further the luminous layer which contains the luminescent-material independent or the luminescent material, electron hole transportation ingredient, and electronic transportation ingredient other than the multilayer laminated structure of the above 1-3 like 4.

[0030] An electron hole transportation layer is electron hole transportability matter independent, or is formed with the electron hole transportability matter and a macromolecule binder. As electron hole transportability matter N and N' - diphenyl-N and N' - JI (3-methylphenyl) -1 and 1' - diphenyl - 4 and 4' -- '- diamine (TPD), N, N' - diphenyl-N and N' - dinaphthyl -1 and 1' - diphenyl -4 and 4' -- the triphenylamines represented by - diamine (NPD) etc. -- N-isopropyl carbazole, a bis-carbazole derivative, a pyrazoline derivative, A stilbene system compound, a hydrazone system compound, the heterocyclic compound represented by an OKISA diazole derivative and the phthalocyanine derivative, Although the polycarbonate which has said monomer in a side chain, a polystyrene derivative and a polyvinyl carbazole, polysilane, polyphenylene vinylene, etc. are desirable by the polymer system, it is not limited especially.

[0031] Other than an anthracene, a pyrene, and 8-hydroxy kino RINARU minium, a polyphenylene vinylene derivative, a poly para-phenylene derivative, the poly thiophene derivative, etc. can be used for the ingredient of the luminous layer formed by carrying out patterning on the first electrode by for example, a bis-styryl anthracene derivative, a tetra-phenyl butadiene derivative, a coumarin derivative, an OKISA diazole derivative, a JISUCHIRIRU benzene derivative, a pyrrolo pyridine derivative, the peri non derivative, the cyclopentadiene derivative, the thiadiazolo pyridine derivative, and the polymer system. Rubrene, Quinacridone derivative, phenoxazone 660, DCM1, and peri non, moreover, as a dopant added to a luminous layer, perylene, a coumarin 540, a diazaindacene derivative, etc. can use it as it is.

[0032] It is required to convey the electron from cathode efficiently as electronic transportability matter in inter-electrode [which was able to give electric field], electron injection effectiveness is high, and it is desirable to convey the poured-in electron efficiently. For that purpose, an electron affinity is large, moreover electron mobility is large, it excels in stability further, and to be the matter which the impurity used as a trap cannot generate easily at the time of manufacture and use is demanded. As matter which fulfills such conditions, 8-hydroxy kino RINARU minium (Alq3), hydroxy benzoquinoline beryllium and 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-buthylphenyl)- OKISA diazole system derivatives, such as 1, 3, and 4-OKISA diazole (t-BuPBD), -- 1 of the OKISA diazole dimer system derivative which raised thin film stability, 3-bis(4-t-buthylphenyl - 1, 3, 4-oxadizolyl) biphenylene (OXD-1), There are 1, 3-bis(4-t-buthylphenyl - 1, 3, 4-oxadizolyl) phenylene (OXD-7), a triazole system derivative, a phenanthroline system derivative, etc.

[0033] Although the ingredient used for the above electron hole transportation layer, a luminous layer, and an electronic transportation layer can form each class independently As a giant-molecule binder, a polyvinyl chloride, a polycarbonate, polystyrene, Pori (N-vinylcarbazole), polymethylmethacrylate, poly butyl methacrylate, Polyester, polysulfone, polyphenylene ether, polybutadiene, Solvent fusibility resin, such as hydrocarbon resin, ketone resin, phenoxy resin, and polyurethane resin, It is also possible to distribute hardenability resin, such as phenol resin, xylene resin, petroleum resin, a urea resin, melamine resin, an unsaturated polyester resin, alkyd resin, an epoxy resin, and silicone resin, etc., and to use.

[0034] The formation approach of organic layers, such as the above-mentioned electron hole transportation layer, a luminous layer, and an electronic transportation layer, has resistance heating vacuum evaporatio, electron beam evaporation, the sputtering method, etc. Although not limited especially, vacuum deposition, such as resistance heating vacuum evaporatio and electron beam evaporation, is usually desirable in respect of a property. Although the thickness of a layer cannot be limited since it is based also on the resistance of an organic layer, it is experientially chosen from for 10-1000nm.

[0035] The cathode used as the second electrode will not be limited especially if it is the matter which can pour an electron into the luminous layer of this component efficiently. Therefore, although use of low work function metals, such as alkali metal, is also possible, considering the stability of an electrode, the alloy of metals, such as platinum, gold, silver, copper, iron, tin,

aluminum, magnesium, and an indium, or these metals, and a low work function metal etc. is mentioned as a desirable example. Moreover, minute amount doping of the low work function metal is carried out beforehand at the organic layer, and a stable electrode can also be obtained by forming an after that comparatively stable metal as cathode, keeping electrode injection efficiency high. The method of producing these electrodes also has desirable dry processes, such as resistance heating vacuum evaporation, electron beam evaporation, sputtering, and the ion plating method.

[0036]

[Example] This invention is not limited by these examples, although an example and the example of a comparison are given and this invention is explained hereafter.

[0037] The ITO substrate by which the ITO transparent electrode film with a thickness of 130nm was formed in the alkali-free-glass front face with an example 1 thickness of 1.1mm by the cathode-sputtering method was prepared. this ITO film -- FOTORISO -- after carrying out patterning using law, it cut in 46mmx38mm magnitude, and patterning was carried out and the substrate was produced so that the ITO film (the first electrode) with a width of face of 12mm might exist in a substrate center section.

[0038] After washing this substrate, it set to the vacuum evaporation machine, and it exhausted to the degree of vacuum of 2×10^{-4} to 4×10^{-4} Pa. the thickness value monitor value according to a quartz resonator in the condition of having arranged the shadow mask for luminous layers which has opening of 15mm angle -- 10nm of copper phthalocyanines, N, and N' - diphenyl-N and N' - dinaphthyl -1 and 1' - diphenyl -4 and 4' - diamine (alpha-NPD) 50nm and tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3) 50nm were vapor-deposited. Then, the thin film layer was put to the lithium steam, and was doped (the amount of thickness conversions of 0.5nm). Next, it exchanged for the shadow mask for the second electrode which has four 5x12mm openings, aluminum was vapor-deposited in thickness of 120nm with the 3×10^{-4} to 4×10^{-4} Pa degree of vacuum, and patterning of the second electrode was carried out. Thus, the organic electroluminescence devices which have four green luminescence fields on a substrate were produced.

[0039] After taking out this component from the vacuum evaporation machine and holding for 20 minutes under the reduced pressure ambient atmosphere by the rotary pump, it moved to the bottom of the argon atmosphere of -90 degrees C of dew-points. Under this desiccation ambient atmosphere, as 2 liquid hybrid model resin, the phenol novolak mold epoxy resin ("Epicoat 152" Japan Epoxy Resin company make) was carried out at base resin, optimum dose mixing of the poly amino amide system curing agent ("XNH3101", Ciba Specialty Chemicals make) was carried out at the curing agent, and it stirred enough. It applied to the location which encloses a part for the light-emitting part on a substrate by using this mixed resin as adhesives, and the closure plate made from alkali free glass was stuck, and was closed.

[0040] After carrying out room temperature curing of the adhesives for 24 hours, when the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH, 99% or more of luminescence field was maintained till 200 hours among the luminescence fields observed just behind the closure.

[0041] The closure component was produced like the example 1 except having used the heterocyclic amine system curing agent (B001, product made from Oil-ized Shell epoxy) for example of comparison 1 curing agent. When the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH for 40 hours, only 30% or less of luminescence field was maintained among the luminescence fields observed immediately after the closure.

[0042] The closure component was produced like the example 1 except having used the heterocyclic amine system curing agent (LX2S, product made from Oil-ized Shell epoxy) for example of comparison 2 curing agent. When the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH for 40 hours, only 30% or less of luminescence field was maintained among the luminescence fields observed immediately after the closure.

[0043] The closure component was produced like the example 1 except having used the heterocyclic amine system curing agent (RX2, product made from Oil-ized Shell epoxy) for example of comparison 3 curing agent. When the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH for 40 hours, only 30% or less of luminescence field was maintained among the luminescence fields observed immediately after the closure.

[0044] The closure component was produced like the example 1 except having used the heterocyclic amine system curing agent (P002, product made from Oil-ized Shell epoxy) for example of comparison 4 curing agent. When the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH for 40 hours, only 30% or less of luminescence field was maintained among the luminescence fields observed immediately after the closure.

[0045] The closure component was produced like the example 1 except having used the mercaptan system curing agent (TMTP, Yodo Kagaku Make) for example of comparison 5 curing agent. When the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH for 40 hours, only 30% or less of luminescence field was maintained among the luminescence fields observed immediately after the closure.

[0046] The closure component was produced like the example 1 except having used the mercaptan system curing agent (PETP, Yodo Kagaku Make) for example of comparison 6 curing agent. When the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH for 40 hours, only 40% or less of luminescence field was maintained among the luminescence fields observed immediately after the closure.

[0047] The closure component was produced like the example 1 except carrying out priming to example 2 substrate / resin interface, and a closure plate / resin interface. After it applied and dried beforehand the location which applies the resin of a substrate and a closure plate for the silane coupling agent ("KBE903", Shin-Etsu Chemical Make) diluted with ethanol to 2wt(s)% and priming applied resin to it after that, the substrate and the closure plate were stuck and it closed them.

[0048] Also after leaving the obtained component under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH for 300 hours, 99% or more of luminescence field was maintained among the luminescence fields observed just behind the closure.

[0049] When the adhesives for the example 3 closures stiffened hardening, the closure component was produced like the example 1 except adding the pressure of 0.2kg/cm² in the direction which sticks a substrate and a closure plate. Also after leaving the obtained component under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH for 400 hours, 99% or more of luminescence field was maintained among the luminescence fields observed just behind the closure.

[0050] As example 4 hardening accelerator, 2, 4, and 6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol (Made in "EH-30" KOGUNISU Japan) was added 1% to the AUW of resin, and the closure component was produced like the example 1 except carrying out the setting time in 3 hours. When the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH, 99% or more of luminescence field was maintained till 200 hours among the luminescence fields observed just behind the closure.

[0051] The component was produced like the example 1 except using the poly amino amide ("bar SAMIDO" 150, made in KOGUNISU Japan, amine ** = 380) which consists of dimer acid modified resin as a curing agent of example 5 closure resin. When the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH, 99% or more of luminescence field was maintained till 200 hours among the luminescence fields observed just behind the closure.

[0052] The component was produced like the example 1 except using the poly amino amide ("bar SAMIDO" JP 1460, made in KOGUNISU Japan, amine ** = 580) which consists of dimer acid modified resin as a curing agent of example 6 closure resin. When the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH, 99% or more of luminescence field was maintained till 250 hours among the luminescence fields observed just behind the closure.

[0053] The component was produced like the example 1 except using the poly amino amide ("bar SAMIDO" 125, made in KOGUNISU Japan, amine ** = 350) which consists of dimer acid modified resin as a curing agent of example 7 closure resin. When the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH for 100 hours, 70% or less of luminescence field was maintained among the luminescence fields observed just behind the closure.

[0054] The component was produced like the example 1 except using the bisphenol A mold epoxy resin ("Epicoat" 825, Japan Epoxy Resin) as base resin of example 8 closure resin. When the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH, 99% or more of luminescence field was maintained till 180 hours among the luminescence fields observed just behind the closure.

[0055] The component was produced like the example 1 except using a bisphenol female mold epoxy resin ("Epicoat" 806L, Japan Epoxy Resin) as base resin of example 9 closure resin. When the obtained component was left under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH, 99% or more of luminescence field was maintained till 180 hours among the luminescence fields observed just behind the closure.

[0056] as the base resin of example 10 closure resin -- N, N, N', and N' - tetraglycidyl ether meta xylene diamine ("TETRAD-X" --) the number of average epoxy groups in Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. and 1 molecule -- =4 and a phenol novolak mold epoxy resin ("Epicoat" 152 and Japan epoxy resin company make --) The number of average epoxy groups in 1 molecule = the closure component was produced like the example 1 except using the base resin (the number of average epoxy groups in 1 molecule = 3) which carried out equimolar mixing of 2.1. Also after leaving the obtained component under the ambient atmosphere of 80 degrees C and 80%RH for 250 hours, 99% or more of luminescence field was maintained among the luminescence fields observed just behind the closure.

[0057]

[Effect of the Invention] In the organic electroluminescence devices of this invention, when the resin for the closures contains an epoxy resin and the poly amino amide, an expansion of a dark spot with time can be controlled with sufficient repeatability.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-164165

(P2002-164165A)

(43) 公開日 平成14年6月7日(2002.6.7)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード*(参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 5 B 33/04 | | H 0 5 B 33/04 | 3 K 0 0 7 |
| 33/10 | | 33/10 | |
| 33/14 | | 33/14 | A |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

| | | | |
|--------------|-----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2001-271542(P2001-271542) | (71) 出願人 | 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| (22) 出願日 | 平成13年9月7日(2001.9.7) | (72) 発明者 | 池田 武史 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-276074(P2000-276074) | (72) 発明者 | 吉田 玲子 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| (32) 優先日 | 平成12年9月12日(2000.9.12) | (72) 発明者 | 藤森 茂雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ダークスポットの経時的拡大を十分かつ安定に抑制することが可能な有機電界発光素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の有機電界発光素子は、基板上に形成された第一電極と、第一電極上に形成された少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層と、薄膜層上に形成された第二電極と、接着剤で基板と貼り合わされた封止板とを含む有機電界発光素子であって、前記接着剤がエポキシ樹脂とポリアミノアミドを含むことを特徴とするものである。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に形成された第一電極と、第一電極上に形成された少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層と、薄膜層上に形成された第二電極と、接着剤で基板と貼り合わされた封止板とを含む有機電界発光素子であって、前記接着剤がエポキシ樹脂と脂肪族ポリアミノアミドを含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】前記接着剤に、更に硬化促進剤を有することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】エポキシ樹脂がビスフェノールA型、ビスフェノールF型、フェノールノボラック型の少なくとも一つの骨格を含むことを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項4】前記接着剤が、1分子中の平均エポキシ基数が2より大なるエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項5】前記脂肪族ポリアミノアミド樹脂のアミン価が370よりも大なることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項6】硬化促進剤が3級アミン、フェノール化合物、3級アミンの有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】請求項1記載の有機電界発光素子の製造方法であって、接着剤を硬化させる際に、基板と封止板とを貼り合わせる方向に0.01kg/cm²以上の圧力をかけることを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項8】請求項1記載の有機電界発光素子の製造方法であって、基板あるいは封止板が接着剤と接する表面をプライマー処理した後に接着剤を塗布し、基板と封止板とを貼り合わせることを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、インテリアなどの分野に利用可能な有機電界発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子は陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが両極に挟まれた有機発光層内で再結合することにより発光するものである。その代表的な構造は、ガラス基板上に透明な第一電極（陽極）、正孔輸送層、有機発光層、第二電極（陰極）を積層したものであり、駆動により生じた発光は第一電極およびガラス基板を通じて外部に取り出される。このような有機電界発光素子では薄型、低電圧駆動下での高輝度発光や、有機発光材料を選択することによる多色発

2

光が可能であり、発光デバイスやディスプレイなどに応用する検討が盛んである。

【0003】有機電界発光素子における問題点の1つとして、ダークスポットと呼ばれる非発光部分の面積が経時的に大きくなることが挙げられる。このような特性劣化を引き起こす原因は水分であることが知られている。すなわち、水分が第二電極の欠陥などから有機薄膜層内に浸入し、素子を不活性化するものである。

【0004】このようなダークスポットの拡大を防止するためには、有機電界発光素子を低湿度雰囲気下に保つことが必要であり、通常は水分等の外的環境から素子を保護する目的で封止手段が用いられてきた。該手段は素子と封止板とを接着剤を介して貼り合わせる方法（特開平1-313892号公報）を始めとし、酸化物やフッ化物等の水分遮蔽性を有する保護膜を薄膜層上に形成する方法（特開平4-212284号公報）、乾燥剤を封止素子内部に封入する方法（特開平6-176867号公報）など多岐にわたる。接着剤としては、耐湿性の光硬化樹脂を用いる方法（特開平5-182759号公報）、低融点ガラスをレーザービームで加熱熔融させる方法（特開平10-74583号公報）、カチオン硬化型紫外線硬化エポキシ樹脂を用いる方法（特開平10-233283号公報）が公開されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術では主に接着剤の水分遮蔽能の低下による素子内部への水分侵入や樹脂を硬化させるために付加する熱や紫外線による素子劣化、水分遮蔽能を有する無機保護膜では成膜時に素子にダメージを与え易いなど多くの問題点があり、ダークスポットの拡大を十分に抑制することは出来なかった。

【0006】本発明はかかる問題を解決し、ダークスポットの経時的拡大を十分かつ安定に抑制することが可能な有機電界発光素子およびその製造方法を提供することが目的である。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、基板上に形成された第一電極と、第一電極上に形成された少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層と、薄膜層上に形成された第二電極と、接着剤で基板と貼り合わされた封止板とを含む有機電界発光素子であって、前記接着剤がエポキシ樹脂と脂肪族ポリアミノアミドを含むことを特徴とする有機電界発光素子である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下では本発明を詳しく説明するが、本発明は例示した形式や構造をもつ有機電界発光素子の製造方法に限定されるわけではない。したがって、単一発光素子、セグメント型、単純マトリクス型、アクティブマトリクス型などの発光素子の形式や、カラー、モノクロなどの発光色数を問わず任意の構造の有機電界

(3)

3

発光素子に適用することが可能である。

【0009】本発明における有機電界発光素子の構成部材には、例えば図1に示す素子では、基板1、封止板21、接着手段22など封止内部空間23に接するすべての部材が含まれる。素子構成によっては、配線、コネクタ、引き出し電極、素子表面を覆う保護フィルムなども含まれる場合があり、構成部材は特に限定されるわけではない。

【0010】本発明では接着剤は室温以上において安定な接着強度を保持する樹脂が用いられる。樹脂は加熱処理や紫外線照射などで硬化させても良いが、それらの処理が不要な2液混合型のエポキシ樹脂が好適なものとして挙げられる。2液混合型のエポキシ樹脂は、硬化反応時の水分発生が無く、金属やガラス基板との接着強度が高いことから有機電界発光素子の封止用接着剤として非常に好適な接着剤である。主剤のエポキシ樹脂はビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、フェノールノボラック型、ポリフェノール型、ポリヒドロキシベンゼン型、ビニルポリマー型、芳香族カルボン酸型、シクロヘキセン型、などさまざまなものがあるが、特にビスフェノールA型、ビスフェノールF型、フェノールノボラック型のエポキシ樹脂を含むことが望ましい。エポキシ主剤は必ずしも単体で用いる必要はなく、粘度等の物性値を調整する目的で複数のエポキシ樹脂を組み合わせることが可能である。

【0011】また硬化後の樹脂の耐熱性を向上させる観点からは、エポキシ樹脂に含まれるエポキシ基数が多いことが望ましい。具体的には、1分子中のエポキシ樹脂に含まれる平均エポキシ基数が2よりも大きいことが望ましい。例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂が好適な例として挙げられる。

【0012】硬化剤は、脂肪族アミン、芳香族アミン、第二および第三アミン、複素環状ジアミン変性物等のアミン類、無水フタル酸、無水マレイン酸等の酸無水物、メルカプタン基を有するポリスルフィッド樹脂等さまざまなものがあるが、本発明はなかでも脂肪族ポリアミノアミド系硬化剤を用いることを特徴とする。

【0013】本発明におけるポリアミノアミド系硬化剤とは、ポリアミンとポリカルボン酸から合成される分子内に活性アミノ基を有するオリゴマーからポリマー領域に広がる分子量を持つアミド系硬化剤のことを指す。また本発明における脂肪族とは、メタン系、エチレン系、アセチレン系、炭化水素誘導体等の環式構造を持たない鎖状脂肪族と、シクロヘキサン、あるいはイミド、ラクトンなど環を持つが母体化合物との関係及び環が開きやすい環状脂肪族も含まれるものとする。

【0014】また本発明における硬化剤は、脂肪族ポリアミノアミド以外にも、硬化物の機械的強度、耐熱性等の物性を改良するために、脂肪族アミン、芳香族アミン、第二および第三アミン、フェノール化合物、複素環

4

状ジアミン変性物等のアミン類、無水フタル酸、無水マレイン酸等の酸無水物、メルカプタン基を有するポリスルフィッド樹脂等が含まれていてもよい。また本発明における有機電界発光素子の封止用接着剤には、硬化時間の短縮等を目的として、第三アミン、フェノール化合物、および第三アミンの有機酸塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物を硬化促進剤として含むことができる。硬化促進剤は、硬化後の樹脂の耐熱性、耐薬品性を考慮すると必要最小限の量にすることが望ましく、具体的には、硬化後樹脂の重量比で10%以下、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは3%以下にすることが好適である。

【0015】ポリアミノアミド系硬化剤は、疎水基と親水基を同時に有するため非接着物への塗れ性が高く、密着性が良好である。このため、ポリアミノアミド系硬化剤を封止用接着剤に用いた場合、封止板あるいは基板と接着剤との密着性が高くなり、水分が外部から封止空間へと浸入することを効果的に抑制することができる。また疎水基を有することから、通常のアミン系硬化物等と比べて水分遮蔽性に優れ、樹脂中の水分拡散を効果的に抑制することができる。さらに、室温においてエポキシ樹脂（主剤）との硬化が可能であることから、樹脂硬化時の有機薄膜層等への熱的損傷の恐れがない。また硬化剤のアミン価は、硬化後の樹脂の耐熱性を向上させるためには、大きいことが望ましく、JIS K7237測定法における値で、少なくとも370以上、より好ましくは400以上であることが望ましい。

【0016】さらに本発明では樹脂密着性を向上させるために、樹脂が硬化する時に基板と封止板とを貼り合わせる方向に圧力をかける手段をもちいることができ、基板あるいは封止板と樹脂との密着性において効果的である。圧力を付加することにより被接着物表面の微少な凹凸部に樹脂が入り込み、密着性が向上する。付加する圧力については、樹脂粘度、硬化温度、被接着物の材質などさまざまな条件により最適値があるので、一概には規定できないが、少なくとも0.01kg/cm²以上の大きさがあれば十分である。圧力を付加する方法としては、素子の上におもりを乗せるような方法から既存の貼り合わせ装置を使う方法、封止を行う処理室を満たすガスや液体等の媒質に静水圧を付加する方法などいずれの方法でも構わない。

【0017】また基板あるいは封止板と樹脂とが形成する界面状態は非常に重要であり、多くの場合樹脂硬化時に接着界面に歪み応力が発生し、この歪み応力により接着界面が剥離を起こすことがある。そこで、接着界面の密着性を向上させるための工程が重要になってくる。

【0018】上記圧力をかける方法の他に、樹脂密着性を向上させるための方法としては、基板、封止板にプライマー処理を施すことが効果的である。プライマー処理とは、樹脂と基板、樹脂と封止板界面の親和性を高める

(4)

5

ために、基板、封止版表面の接着剤を塗布する箇所に予め下地処理をすることである。

【0019】プライマーの好適な例としては、シラン系カップリング剤を溶剤で希釈したものが挙げられる。溶剤としては、アルコール類、トルエン、キシレン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトンなどを用いることができ、シランカップリング剤を希釈する場合、1～20%程度希釈したものを好適なものとして用いることができる。プライマー処理方法は、基板あるいは、封止版表面にプライマーを塗布、乾燥させるだけで良いが、

プライマー塗布前に基板、封止版を溶剤等で清掃するとさらに密着性が向上する。

【0020】シラン系カップリング剤は、樹脂、被接着物それぞれとの親和性を持つために少なくとも2種類以上の官能基をもつことが好ましい。特に樹脂がエポキシ樹脂を含むときは、少なくとも官能基の一つにエポキシ基を持つことが好ましく、基板、封止版がガラスや金属など無機化合物の場合はメトキシ基やエトキシ基等のアルコキシ基を持つことが好ましい。

【0021】樹脂の透水性や吸水率をさらに小さくするためには、接着樹脂にフィラーを混入することができる。フィラーはシリカなどの無機材料からなる微小粒子であり、粒子の大きさや形状、混入割合は特に制限されるものではなく、必要に応じて最適化される。

【0022】封止樹脂の硬化条件は、室温での硬化に限定されるわけではなく、必要に応じて有機電界発光素子を劣化させない範囲で温度条件を選択できるのはもちろんである。さらに樹脂と封止版との密着性を向上させるためには、封止版を適当な溶剤を用いて洗浄したり、UV処理を施して封止版の表面を清浄化する方法などが効果的である。

【0023】本発明における封止方法としては基板と封止版とを貼り合わせればよく、特に限定されない。したがって、封止内部空間を低湿度の液体やガスで満たすことができる。前者の例としてはシリコン系オイルやグリース、フッ化炭素系オイルなどの不活性液体が挙げられる。後者の例としてはヘリウム、アルゴンなどの希ガス類、窒素、二酸化炭素などの不活性ガスが挙げられる。また、封止空間内部を真空中に保持することも可能である。

【0024】封止空間を低湿度ガスで満たす上記の方法においては基板と封止版とを低湿度雰囲気下で貼り合わせることで、容易に達成することができる。十分な封止効果を得るためには、低湿度雰囲気の露点は-30℃以下であることが好ましく、-60℃以下、さらには-100℃以下であればより好ましい。

【0025】封止版にはガラス、樹脂、あるいはアルミニウムやステンレス等の金属など水分透過率の小さい材料を板状もしくはフィルム状に形成したものをを用いることができる。これらは単独系であっても、例えばポリエ

6

チレンなどの樹脂フィルム上にアルミニウムなどの金属を蒸着した複合系であってもよい。

【0026】本発明では封止板21の形状は特に限定されず、図2に示すような凹部24を形成したり、図3に示すような脚部25を形成するなどして、基板と封止版との接着位置を規定することもできる。このようにすることで、封止内部空間23にガスやオイルを満たしたり、吸湿剤を設けるための容積を確保することもできる。同様の効果は接着手段の厚みを大きくすることなどによっても得ることができる。さらに本発明の封止法を用いれば、必要に応じてあらかじめ封止版表面に、吸湿効果を有するゲッター膜などを形成したり、反射防止効果を有する黒色膜あるいは光吸収膜を形成しておくこともできる。前記吸湿剤としてはシリカゲル、ゼオライト、活性炭、酸化カルシウム、酸化ゲルマニウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウムなどを、前記ゲッター膜としてはアルミニウム、マグネシウム、バリウム、チタンなどの金属蒸着膜を例示することができる。

【0027】基板と封止版との接着位置についても特に限定されず、接着手段が素子全体を覆うように位置してもよいが、発光の安定性の観点からは接着手段が発光領域に接しないように位置していることが好ましい。さらに、電力供給の観点からは、第一電極および第二電極それぞれの一部分が外部に露出するように封止されることが好ましい。また、基板に設けられたスルーホールを通じて電極を取り出すことも可能である。

【0028】基板の材料は、表示または発光素子として機能するに適した光学的透明性、機械的強度、耐熱性などを有するものであれば、材質は特に限定されない。ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、無定形ポリオレフィンなどのプラスチック板やフィルム類を用いることができるが、ガラス板を用いるのが最も好ましい。ガラスの材質については、無アルカリガラスや酸化珪素膜などのバリアコートをしたソーダライムガラスなどが使用できる。厚みは機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。なお、上記第一電極もしくは基板には、公知技術を用いて反射防止機能を付加することができる。

【0029】有機電界発光素子に含まれる薄膜層としては、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 発光層/電子輸送層、そして4) 以上の組合せ物質を一層に混合した形態の発光層、のいずれであってもよい。すなわち、素子構成として有機化合物からなる発光層が存在していれば、上記1)～3)の多層積層構造の他に4)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む発光層を一層設けるだけでも良い。

【0030】正孔輸送層は正孔輸送性物質単独で、あるいは正孔輸送性物質と高分子結着剤により形成される。

(5)

7

正孔輸送性物質としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(NPD)などに代表されるトリフェニルアミン類、N-イソプロピルカルバゾール、ビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやポリスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、ポリフェニレンビニレンなどが好ましいが、特に限定されるものではない。

【0031】第一電極上にパターンニングして形成される発光層の材料は、アントラセンやピレン、そして8-ヒドロキシキノリンアルミニウムの他には、例えば、ビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ベリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そしてポリチオフェン誘導体などが使用できる。また、発光層に添加するドーパントとしては、ルブレン、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、ベリノン、ベリレン、クマリン540、ジアザインダセン誘導体などがそのまま使用できる。

【0032】電子輸送性物質としては、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率よく輸送することが望ましい。そのためには電子親和性が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として8-ヒドロキシキノリンアルミニウム(A1q3)、ヒドロキシベンゾキノリンベリリウム、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(t-BuPBD)などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の1, 3-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジゾリル)ピフェニレン(OXD-1)、1, 3-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジゾリル)フェニレン(OXD-7)、トリアゾール系誘導体、フェナントロリン系誘導体などがある。

【0033】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリ

8

レート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0034】上記正孔輸送層、発光層、電子輸送層などの有機層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング法などがある。特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着などの蒸着法が特性面で好ましい。層の厚みは、有機層の抵抗値にもよるので限定することはできないが、経験的には10~1000nmの間から選ばれる。

【0035】第二電極となる陰極は、電子を本素子の発光層に効率よく注入できる物質であれば特に限定されない。従って、アルカリ金属などの低仕事関数金属の使用も可能であるが、電極の安定性を考えると、白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属と低仕事関数金属との合金などが好ましい例として挙げられる。また、あらかじめ有機層に低仕事関数金属を微量ドーピングしておく、その後比較的安定な金属を陰極として成膜することで、電極注入効率を高く保ちながら安定な電極を得ることもできる。これらの電極の作製法も抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法などのドライプロセスが好ましい。

【0036】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0037】実施例1

厚さ1.1mmの無アルカリガラス表面にスパッタリング蒸着法によって厚さ130nmのITO透明電極膜が形成されたITO基板を用意した。このITO膜をフォトリソ法を用いてパターンニングした後、46mm×38mmの大きさに切断して、基板中央部に幅12mmのITO膜(第一電極)が存在するようにパターンニングして基板を作製した。

【0038】この基板を洗浄してから蒸着機にセットし、 2×10^{-4} Paの真空度まで排気した。15mm角の開口部を有する発光層用シャドーマスクを配置した状態で、水晶振動子による膜厚モニター表示値で銅フタロシアニン10nm、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(α -NPD)50nmおよびトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)50nmを蒸着した。その後、薄膜層をリチウム蒸気に曝してドーピング(膜厚換算量0.5nm)した。次に、5×12mmの開口部を4つ有する第二電極用シャドーマスクに交換し、真空

(6)

9

度 3×10^{-4} Pa でアルミニウムを 120 nm の厚さに蒸着して、第二電極をパターンニングした。このようにして基板上に 4 つの緑色発光領域を有する有機電界発光素子を作製した。

【0039】本素子を蒸着機から取り出し、ロータリーポンプによる減圧雰囲気下で 20 分間保持した後に、露点 -90°C のアルゴン雰囲気下に移した。該乾燥雰囲気下で、2 液混合型樹脂として、主剤にフェノールノボラック型エポキシ樹脂（「エピコート 152」、(株) ジャパンエポキシレジン社製）、硬化剤にポリアミノアミド系硬化剤（「XNH3101」、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）を適量混合し、十分攪拌した。この混合樹脂を接着剤として、基板上の発光部分を取り囲む位置に塗布し、無アルカリガラス製の封止板を貼り合わせて封止した。

【0040】接着剤を 24 時間室温硬化させた後に、得られた素子を 80°C 、 80% RH の雰囲気下に放置したところ、封止直後に観察された発光領域のうち、 99% 以上の発光領域を 200 時間まで維持していた。

【0041】比較例 1

硬化剤に複素環式アミン系硬化剤（B001、(株) 油化シェルエポキシ製）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして封止素子を作製した。得られた素子を 80°C 、 80% RH の雰囲気下に 40 時間放置したところ、封止直後観察された発光領域のうち、 30% 以下の発光領域しか維持しなかった。

【0042】比較例 2

硬化剤に複素環式アミン系硬化剤（LX2S、(株) 油化シェルエポキシ製）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして封止素子を作製した。得られた素子を 80°C 、 80% RH の雰囲気下に 40 時間放置したところ、封止直後観察された発光領域のうち、 30% 以下の発光領域しか維持しなかった。

【0043】比較例 3

硬化剤に複素環式アミン系硬化剤（RX2、(株) 油化シェルエポキシ製）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして封止素子を作製した。得られた素子を 80°C 、 80% RH の雰囲気下に 40 時間放置したところ、封止直後観察された発光領域のうち、 30% 以下の発光領域しか維持しなかった。

【0044】比較例 4

硬化剤に複素環式アミン系硬化剤（P002、(株) 油化シェルエポキシ製）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして封止素子を作製した。得られた素子を 80°C 、 80% RH の雰囲気下に 40 時間放置したところ、封止直後観察された発光領域のうち、 30% 以下の発光領域しか維持しなかった。

【0045】比較例 5

硬化剤にメルカプタン系硬化剤（TMTP、(株) 淀化学製）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして封止素子

10

を作製した。得られた素子を 80°C 、 80% RH の雰囲気下に 40 時間放置したところ、封止直後観察された発光領域のうち、 30% 以下の発光領域しか維持しなかった。

【0046】比較例 6

硬化剤にメルカプタン系硬化剤（PETP、(株) 淀化学製）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして封止素子を作製した。得られた素子を 80°C 、 80% RH の雰囲気下に 40 時間放置したところ、封止直後観察された発光領域のうち、 40% 以下の発光領域しか維持しなかった。

【0047】実施例 2

基板／樹脂界面、封止板／樹脂界面にプライマー処理をする以外は、実施例 1 と同様にして封止素子を作製した。プライマー処理は、エタノールで $2\text{ wt}\%$ に希釈したシランカップリング剤（「KBE903」、(株) 信越化学工業製）を、基板、封止板の樹脂を塗布する場所に予め塗布・乾燥させ、その後樹脂を塗布してから基板と封止板とを貼り合わせて封止した。

【0048】得られた素子を 80°C 、 80% RH の雰囲気下に 300 時間放置した後でも、封止直後に観察された発光領域のうち、 99% 以上の発光領域を維持していた。

【0049】実施例 3

封止用接着剤が硬化を硬化させる時に、基板と封止板とを貼り合わせる方向に 0.2 kg/cm^2 の圧力を付加する以外は実施例 1 と同様にして封止素子を作製した。得られた素子を 80°C 、 80% RH の雰囲気下に 400 時間放置した後でも、封止直後に観察された発光領域のうち、 99% 以上の発光領域を維持していた。

【0050】実施例 4

硬化促進剤として、2, 4, 6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（「EH-30」、(株) コグニスジャパン製）を樹脂の総重量に対して 1% 添加し、硬化時間を 3 時間にする以外は実施例 1 と同様にして封止素子を作製した。得られた素子を 80°C 、 80% RH の雰囲気下に放置したところ、封止直後に観察された発光領域のうち、 99% 以上の発光領域を 200 時間まで維持していた。

【0051】実施例 5

封止樹脂の硬化剤としてダイマー酸変性樹脂からなるポリアミノアミド（「パーサミド」150、(株) コグニスジャパン社製、アミン価 $= 380$ ）を用いる以外は実施例 1 と同様にして素子を作製した。得られた素子を 80°C 、 80% RH の雰囲気下に放置したところ、封止直後に観察された発光領域のうち、 99% 以上の発光領域を 200 時間まで維持していた。

【0052】実施例 6

封止樹脂の硬化剤としてダイマー酸変性樹脂からなるポリアミノアミド（「パーサミド」JP1460、(株)

50

(7)

11

コグニスジャパン社製、アミン価＝580)を用いる以外は実施例1と同様にして素子を作製した。得られた素子を80℃、80%RHの雰囲気下に放置したところ、封止直後に観察された発光領域のうち、99%以上の発光領域を250時間まで維持していた。

【0053】実施例7

封止樹脂の硬化剤としてダイマー酸変性樹脂からなるポリアミノアミド(「パーサミド」125、(株)コグニスジャパン社製、アミン価＝350)を用いる以外は実施例1と同様にして素子を作製した。得られた素子を80℃、80%RHの雰囲気下に100時間放置したところ、封止直後に観察された発光領域のうち、70%以下の発光領域が維持されていた。

【0054】実施例8

封止樹脂の主剤としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(「エピコート」825、(株)ジャパンエポキシレジン)を用いる以外は実施例1と同様にして素子を作製した。得られた素子を80℃、80%RHの雰囲気下に放置したところ、封止直後に観察された発光領域のうち、99%以上の発光領域を180時間まで維持していた。

【0055】実施例9

封止樹脂の主剤としてビスフェノールF型エポキシ樹脂(「エピコート」806L、(株)ジャパンエポキシレジン)を用いる以外は実施例1と同様にして素子を作製した。得られた素子を80℃、80%RHの雰囲気下に放置したところ、封止直後に観察された発光領域のうち、99%以上の発光領域を180時間まで維持していた。

【0056】実施例10

封止樹脂の主剤として、N, N, N', N' -テトラグ
リシジルm-キシレンジアミン(「TETRAD-
X」、(株)三菱瓦斯化学、1分子中の平均エポキシ基

12

数＝4)とフェノールノボラック型エポキシ樹脂(「エピコート」152、ジャパンエポキシレジン社製、1分子中の平均エポキシ基数＝2.1)とを等モル混合した主剤(1分子中の平均エポキシ基数＝3)を用いる以外は実施例1と同様にして封止素子を作製した。得られた素子を80℃、80%RHの雰囲気下に250時間放置した後でも、封止直後に観察された発光領域のうち、99%以上の発光領域を維持していた。

【0057】

10 【発明の効果】本発明の有機電界発光素子では、封止用樹脂がエポキシ樹脂、ポリアミノアミドを含むことにより、ダークスポットの経時的拡大を再現性よく抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で製造される有機電界発光素子の一例を示す断面図。

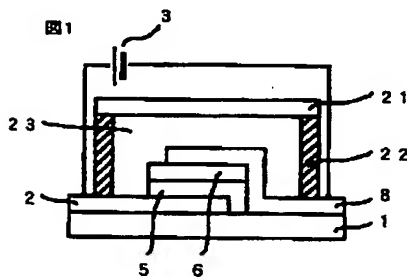
【図2】本発明で製造される有機電界発光素子の別の一例を示す断面図。

20 【図3】本発明で製造される有機電界発光素子の別の一例を示す断面図。

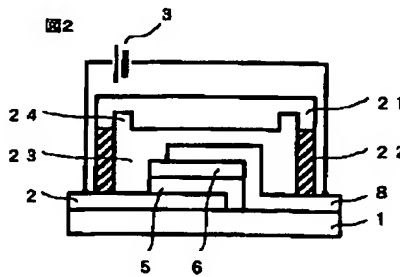
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第一電極
- 3 駆動源
- 5 正孔輸送層
- 6 発光層
- 8 第二電極
- 21 封止板
- 22 接着樹脂
- 23 封止内部空間
- 24 凹部
- 25 脚部

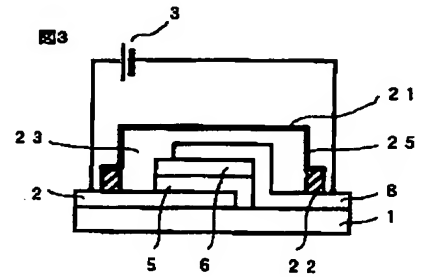
【図1】



【図2】



【図3】



(8)

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB18 BB01 BB03 BB04
CA01 CB01 DA01 DB03 EA01
EB00 FA02